

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/080649 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D01F 2/24**, 2/00, C08B 15/06 (74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**; Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001642 (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Februar 2005 (17.02.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2004 007 616 .2 17. Februar 2004 (17.02.2004) DE (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FINK, Hans-Peter** [DE/DE]; Kiefernweg 7, 14513 Teltow (DE). **WEIGEL, Peter** [DE/DE]; Seelenbinderstrasse 3b, 14532 Kleinmachnow (DE). **RIHM, Rainer** [DE/DE]; Sybelstrasse 67, 10629 Berlin (DE).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FIBRES AND OTHER MOULDED BODIES FROM CELLULOSE CARBAMATE AND/OR REGENERATED CELLULOSE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FASERN UND ANDEREN FORMKÖRPERN AUS CELLULOSECARBAMAT UND/ODER REGENERIERTER CELLULOSE

(57) Abstract: The invention relates to high-strength fibres and other moulded bodies consisting of cellulose carbamate or cellulose and obtained by the regeneration of cellulose carbamate, and to the production thereof by extrusion of a solution of cellulose carbamate in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMNO).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft hochfeste Fasern und andere Formkörper aus Cellulosecarbamat bzw. Cellulose, die durch Regenerierung von Cellulosecarbamat erhalten wird, sowie ihre Herstellung durch Extrusion einer Lösung von Cellulosecarbamat in N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO).



WO 2005/080649 A1

Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen
Formkörpern aus Cellulosecarbamat und/oder regene-
rierter Cellulose

5 Die Erfindung betrifft hochfeste Fasern und andere
Formkörper aus Cellulosecarbamat bzw. Cellulose, die
durch Regenerierung von Cellulosecarbamat erhalten
wird, sowie ihre Herstellung durch Extrusion einer
Lösung von Cellulosecarbamat in N-Methylmorpholin-N-
10 Oxid (NMMNO).

Cellulosefasern und -formkörper werden vorwiegend
nach dem bekannten Viskoseverfahren hergestellt. We-
gen der mit diesem Verfahren verbundenen hohen Um-
15 weltbelastung und der erheblichen Investitionskosten
werden jedoch schon seit etlichen Jahren weltweit er-
hebliche Anstrengungen unternommen, das Viskosever-
fahren durch alternative Verfahren zu ersetzen.

20 Eine bekannte Möglichkeit zur Herstellung von Form-

körpern aus Regeneratcellulose besteht im Ausfällen einer Lösung von Cellulosecarbamat (EP-A 57 105, EP-A 178 292), das durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff bei thermischer Spaltung des Harnstoffs in Iso-
5 cyansäure gebildet wird. Cellulosecarbamat ist in kalter verdünnter Natronlauge löslich und kann in erwärmter Natronlauge wieder zu Cellulose regeneriert werden.

10 Ein anderes Verfahren, nach dem u.a. die bekannte „Lyocell“-Faser hergestellt wird, besteht im Ausfällen einer Lösung von Cellulose in einem System aus N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO) und Wasser (US 3,767,756, DE 28 30 685), wobei die Lösung über einen
15 Luftspalt in ein wässriges Fällbad extrudiert wird. Das Verfahren hat jedoch gegenüber dem Viskoseverfahren den Nachteil einer relativ geringen Variabilität der Produkteigenschaften. Während mit dem Viskoseverfahren Festigkeiten der Fasern von 15 bis 60 cN/tex
20 erreichbar sind, liegen beim NMMNO-Verfahren die Festigkeiten in einem relativ engen Bereich zwischen 30 bis 45 cN/tex. Damit ist der Einsatzbereich derartiger Fasern stark eingeschränkt, weil für den textilen Bereich Fasern mit niedrigerer Festigkeit, die auch
25 eine niedrigere Neigung zur Fibrillierung aufweisen, bevorzugt werden, und für technische Anwendungen häufig höhere Festigkeiten erwünscht sind (z.B. für Reifencord).

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein vom Viskoseverfahren unabhängiges Verfahren zur Herstellung hochfester Cellulosefasern und -formkörper bereitzustellen. Eine weitere verfahrensseitige Aufgabe besteht darin, dass das vorzuschlagende Verfahren den Ansprüchen hinsichtlich geringer Investitions- und Produktionskosten und geringer Umweltbelas-
35

tung genügt.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie die Fasern oder andere Formkörper mit den Merkmalen des Anspruchs 11 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen Formkörpern bereitgestellt, bei dem eine lyotrope Lösung von Cellulosecarbamat in N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO) mittels Extrusion aus mindestens einer Düse über einen Luftspalt in ein Fällbad verformt wird.

Überraschenderweise zeigt es sich nämlich, dass auch Cellulosecarbamat in NMMNO löslich ist und die Lösung zu Fasern versponnen bzw. zu anderen Formkörpern verformt werden kann. Gegenüber dem herkömmlichen NMMNO-Verfahren zeigen sich dabei zwei vorteilhafte Unterschiede:

1. Die Viskosität der herkömmlichen Lösungen steigt mit zunehmendem Gehalt an Cellulose bzw. Cellulosecarbamat stark an. Eine zu hohe Viskosität beeinträchtigt jedoch die Spinnfähigkeit der Lösung. Die Grenze der Spinnfähigkeit liegt daher bei der herkömmlichen Celluloselösung bei einem Gehalt von maximal 15%. Dagegen liegt diese Grenze bei Cellulosecarbamat in NMMNO bei etwa 30%. Lösungen mit einem Gehalt an Cellulosecarbamat von 25% sind noch problemlos verspinnbar. Die höhere Konzentration der Lösung bedingt einen geringeren Einsatz an Lösungsmittel und damit einen geringeren Aufwand bei der Aufarbeitung des Fällbades zur Rückgewinnung des NMMNO und führt so zu

einer deutlichen Kostensenkung.

2. Lösungen mit einem Cellulosecarbamatgehalt von über 20% zeigen überraschend ein lyotropes Verhalten, d.h. das Cellulosecarbammat liegt in einem flüssigkristallinen Zustand vor, wie aus polarisationsmikroskopischen Aufnahmen ersichtlich ist. Daraus ergibt sich die äußerst vorteilhafte Anwendung, dass die Moleküle beim Verspinnen infolge der Scherung im Düsenkanal nahezu perfekt in Faserrichtung ausgerichtet werden, die Fasern somit eine außerordentlich hohe Orientierung und damit eine sehr hohe Festigkeit besitzen.
- Variationen des Orientierungsgrades sind durch Veränderung des L/D-Verhältnisses (Verhältnis Länge/Durchmesser des Düsenkanals) und des Abzugsverhältnisses (Verhältnis Abzugsgeschwindigkeit/Düsenaustrittsgeschwindigkeit) erreichbar. Vorzugsweise werden L/D-Verhältnisse von 1 bis 20 und Abzugsverhältnisse von vorzugsweise 5 bis 200 verwendet. Die Breite des Luftspaltes zwischen Düse und Fällbad beträgt vorzugsweise 5 bis 250 mm, besonders bevorzugt 10 bis 150 mm.
- Vorzugsweise wird die lyotrope Lösung durch Quellen des Cellulosecarbamats in einer 50%igen Lösung von NMMNO in Wasser und anschließendem Entzug des Wassers bis auf ein Verhältnis von NMMNO zu Wasser zwischen 80:20 und 90:10, besonders bevorzugt 87:13, hergestellt. Das Verspinnen erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 110° C, besonders bevorzugt im Bereich von 85 bis 95° C.
- Das Fällbad besteht vorzugsweise aus einer Lösung von NMMNO in Wasser mit einem NMMNO-Anteil von 0,5 bis 25

Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Fällbadlösung.

5 In einer weiteren erfindungsgemäßen Variante des Verfahrens wird das Cellulosecarbamat in einem Regenerierungsbad zu Cellulose regeneriert.

10 Besonders bevorzugt wird das Cellulosecarbamat in einem Regenerierungsbad aus 0,3 bis 1 Gew.-% Natronhydroxid in Wasser bei einer Temperatur von 60 bis 95° C zu Cellulose regeneriert.

15 Erfindungsgemäß werden ebenso Fasern und andere Formkörper aus Cellulosecarbamat und/oder regenerierter Cellulose bereitgestellt, die eine Festigkeit von mindestens 60 cN/tex aufweisen. Vorzugsweise sind die Fasern und andere Formkörper nach dem zuvor beschriebenen Verfahren herstellbar.

20 Anhand der nachfolgenden Figur und Beispiele soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf diese speziellen Ausführungsformen einschränken zu wollen.

25 Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrensablaufs.

30 Der prinzipielle Ablauf des Verfahrens ist in Figur 1 dargestellt. Hierbei wird die Spinnlösung 1 über eine Spinnpumpe 2 mittels eines Düsenbalkens 3, der eine Vielzahl von Düsen enthält, in ein Fällbad 4 extrudiert. Das Spinnen erfolgt dabei senkrecht von oben nach unten über den Luftspalt in das Fällbad. Über Umlenkrollen 5 werden die Fasern in waagrechter Richtung
35 abgezogen.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel nach dem Stand der Technik)

5 Eine Spinnlösung von 9,5% Cellulose in NMMO-Monohydrat mit 0,5 Masse-% Propylgallat als Stabilisierungsmittel wurde auf einer Laborspinnanlage mit einer 40-Lochdüse bei einer Temperatur von 90° C versponnen, wobei als Spinnbad (Fällbad) eine 10%-ige Lösung von NMMO in Wasser verwendet wurde. Die Filamentgarne hatten eine Festigkeit von 35 cN/tex und
10 eine Dehnung von 9% bei einem Titer von 8.0 tex.

Beispiel 2

15 250 g Cellulosecarbamat (3% Stickstoffgehalt, Cuoxam-DP 300) wurden in einem Knetter mit 1305 g einer 50 %-igen wässrigen NMMO-Lösung versetzt, diese Lösung durch Abzug des überschüssigen Wassers unter einem Vakuum von 80 mbar bis zum NMMO-Monohydrat aufkonzentriert und dabei das Cellulosecarbamat aufgelöst. Die Spinnlösung hatte einen Cellulosegehalt von
20 25 Masse-%. Diese Spinnlösung wurde auf einer Laborspinnanlage mit einer 40-Lochdüse bei einer Temperatur von 100° C versponnen, wobei als Spinnbad
25 (Fällbad) eine 10 %-ige Lösung von NMMO in Wasser verwendet wurde. Die Filamentgarne hatten eine Festigkeit von 65 cN/tex und eine Dehnung von 6 % bei einem Titer von 8.1 tex.

30 Beispiel 3

250 g Cellulosecarbamat (3 % Stickstoffgehalt, Cuoxam-DP 300) wurden in einem Knetter mit 1305 g einer 50 %-igen wässrigen NMMO-Lösung versetzt, diese Lösung durch Abzug des überschüssigen Wassers unter einem Vakuum von 80 mbar bis zum NMMO-Monohydrat auf-

35

5 konzentriert und dabei das Cellulosecarbamat aufgelöst. Die Spinnlösung hatte einen Cellulosegehalt von 25 Masse-%. Diese Spinnlösung wurde auf einer Laborspinnanlage mit einer 40-Lochdüse bei einer Temperatur von 100° C versponnen, wobei als Spinnbad
10 (Fällbad) eine 10 %-ige Lösung von NMMO in Wasser verwendet wurde. Die initialfeuchten Fäden wurden einer Nachbehandlung in 0,5 %-iger NaOH-Lösung unterzogen. Die Filamentgarne hatten eine Festigkeit von 69 cN/tex und eine Dehnung von 4,5 % bei einem Titer von 7,6 tex.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen Formkörpern, bei dem eine lyotrope Lösung von Cellulosecarbamat in N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO) mittels Extrusion aus mindestens einer
10 Düse über einen Luftspalt in ein Fällbad verformt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Düsen von 1 bis 20 beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
20 dadurch gekennzeichnet, dass das Abzugsverhältnis im Bereich von 5 bis 200 liegt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
25 dadurch gekennzeichnet, dass die Breite des Luftspaltes zwischen Düse und Fällbad 5 bis 150 mm, insbesondere 10 bis 50 mm beträgt.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass der Cellulosecarbamat-Anteil der lyotropen Lösung mindestens 20 Gew.-%, insbesondere 22 bis 27 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, beträgt.

5

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

10

dadurch gekennzeichnet, dass die lyotrope Lösung durch Quellen des Cellulosecarbamats in einer 40 bis 70 %igen, insbesondere 50 %igen Lösung von NMMNO in Wasser und anschließendem Entzug des Wassers bis auf ein Verhältnis von NMMNO zu Wasser zwischen 80:20 und 90:10 hergestellt wird.

15

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

20

dadurch gekennzeichnet, dass das Fällbad aus einer Lösung von NMMNO in Wasser mit einem NMMNO-Anteil von 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, besteht.

25

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

30

dadurch gekennzeichnet, dass die Extrusion bei einer Temperatur zwischen 80 bis 110 °C, insbesondere 85 bis 95 °C erfolgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass das Cellulosecarbammat in einem Regenerationsbad zu Cellulose regeneriert wird.

5 10. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,

dadurch gekennzeichnet, dass das Regenerierungsbad aus 0,3 bis 1 Gew.-% Natriumhydroxid in Wasser und die Regenerierung bei einer Temperatur
10 von 60 bis 95 °C durchgeführt wird.

11. Fasern oder andere Formkörper aus Cellulosecarbammat und/oder regenerierter Cellulose

15 dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern oder andere Formkörper eine Festigkeit von mindestens 60 cN/tex aufweisen.

12. Fasern oder andere Formkörper nach Anspruch 12,

20 dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern oder andere Formkörper nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 herstellbar ist.

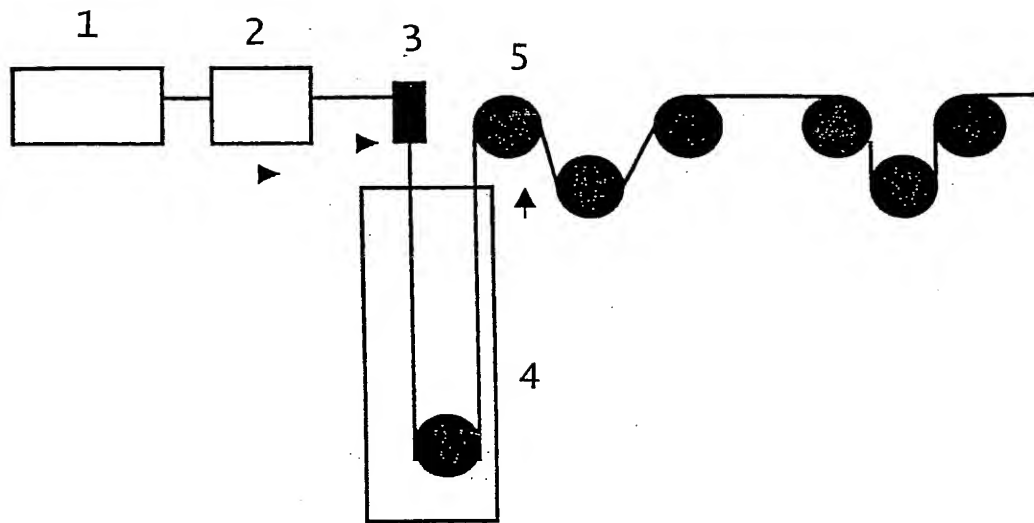


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D01F2/24 D01F2/00 C08B15/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D01F C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 839 113 A (VILLAIN ET AL) 13 June 1989 (1989-06-13) the whole document	1-10,12
X	column 5, line 6; example III; table 18 -----	11
A	US 2002/153076 A1 (MERALDI JEAN-PAUL ET AL) 24 October 2002 (2002-10-24) the whole document	1-10,12
X	paragraphs '0121!, '0186!; claim 16 -----	11
A	DE 102 23 174 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V) 11 December 2003 (2003-12-11) the whole document -----	1-12
A	US 5 938 971 A (HUSTON ET AL) 17 August 1999 (1999-08-17) the whole document -----	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2005

Date of mailing of the international search report

15/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lux, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001642

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4839113	A	13-06-1989	AT 32906 T	15-03-1988
			AU 580060 B2	22-12-1988
			AU 4236685 A	28-11-1985
			BR 8506701 A	15-04-1986
			CA 1274952 A1	09-10-1990
			WO 8505115 A1	21-11-1985
			CN 85108974 A ,B	06-05-1987
			DE 3561821 D1	14-04-1988
			DK 609285 A	30-12-1985
			EP 0179822 A1	07-05-1986
			FI 855055 A ,B,	18-12-1985
			FI 91089 B	31-01-1994
			FI 93557 B	13-01-1995
			IN 165270 A1	09-09-1989
			IN 168370 A1	23-03-1991
			JP 5017255 B	08-03-1993
			JP 61501995 T	11-09-1986
			KR 9201589 B1	20-02-1992
			NO 855271 A ,B,	23-12-1985
			NO 950109 A	23-12-1985
US 2002153076	A1	24-10-2002	AT 231934 T	15-02-2003
			AU 4782097 A	15-05-1998
			BR 9711933 A	24-08-1999
			CA 2268792 A1	30-04-1998
			DE 69718807 D1	06-03-2003
			DE 69718807 T2	13-11-2003
			EP 0932709 A1	04-08-1999
			JP 2001505623 T	24-04-2001
			US 2002040747 A1	11-04-2002
			CN 1240488 A ,C	05-01-2000
			WO 9817847 A1	30-04-1998
			ES 2188910 T3	01-07-2003
			RU 2183229 C2	10-06-2002
DE 10223174	A1	11-12-2003	AU 2003227743 A1	12-12-2003
			CA 2487248 A1	04-12-2003
			WO 03099871 A1	04-12-2003
			EP 1509548 A1	02-03-2005
US 5938971	A	17-08-1999	FR 2724662 A1	22-03-1996
			AU 3378595 A	09-04-1996
			DE 69516157 D1	11-05-2000
			DE 69516157 T2	14-09-2000
			EP 0782603 A1	09-07-1997
			JP 10505873 T	09-06-1998
			WO 9609356 A1	28-03-1996
			CN 1422997 A ,C	11-06-2003
			CN 1164866 A ,C	12-11-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001642

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 D01F2/24 D01F2/00 C08B15/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 D01F C08B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 839 113 A (VILLAIN ET AL) 13. Juni 1989 (1989-06-13) das ganze Dokument	1-10,12
X	Spalte 5, Zeile 6; Beispiel III; Tabelle 18 -----	11
A	US 2002/153076 A1 (MERALDI JEAN-PAUL ET AL) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) das ganze Dokument	1-10,12
X	Absätze '0121!, '0186!; Anspruch 16 -----	11
A	DE 102 23 174 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V) 11. Dezember 2003 (2003-12-11) das ganze Dokument	1-12
A	US 5 938 971 A (HUSTON ET AL) 17. August 1999 (1999-08-17) das ganze Dokument -----	1-12
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. Juni 2005		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 15/06/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lux, R

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001642

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4839113 A	13-06-1989	AT 32906 T	15-03-1988
		AU 580060 B2	22-12-1988
		AU 4236685 A	28-11-1985
		BR 8506701 A	15-04-1986
		CA 1274952 A1	09-10-1990
		WO 8505115 A1	21-11-1985
		CN 85108974 A ,B	06-05-1987
		DE 3561821 D1	14-04-1988
		DK 609285 A	30-12-1985
		EP 0179822 A1	07-05-1986
		FI 855055 A ,B,	18-12-1985
		FI 91089 B	31-01-1994
		FI 93557 B	13-01-1995
		IN 165270 A1	09-09-1989
		IN 168370 A1	23-03-1991
		JP 5017255 B	08-03-1993
		JP 61501995 T	11-09-1986
		KR 9201589 B1	20-02-1992
		NO 855271 A ,B,	23-12-1985
		NO 950109 A	23-12-1985
US 2002153076 A1	24-10-2002	AT 231934 T	15-02-2003
		AU 4782097 A	15-05-1998
		BR 9711933 A	24-08-1999
		CA 2268792 A1	30-04-1998
		DE 69718807 D1	06-03-2003
		DE 69718807 T2	13-11-2003
		EP 0932709 A1	04-08-1999
		JP 2001505623 T	24-04-2001
		US 2002040747 A1	11-04-2002
		CN 1240488 A ,C	05-01-2000
		WO 9817847 A1	30-04-1998
		ES 2188910 T3	01-07-2003
		RU 2183229 C2	10-06-2002
DE 10223174 A1	11-12-2003	AU 2003227743 A1	12-12-2003
		CA 2487248 A1	04-12-2003
		WO 03099871 A1	04-12-2003
		EP 1509548 A1	02-03-2005
US 5938971 A	17-08-1999	FR 2724662 A1	22-03-1996
		AU 3378595 A	09-04-1996
		DE 69516157 D1	11-05-2000
		DE 69516157 T2	14-09-2000
		EP 0782603 A1	09-07-1997
		JP 10505873 T	09-06-1998
		WO 9609356 A1	28-03-1996
		CN 1422997 A ,C	11-06-2003
		CN 1164866 A ,C	12-11-1997